第28卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.5
2016年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2016

Na_3PO_4对模拟汽车冷却液中AM60镁合金的缓蚀作用

文家新[1,2] 许雯婷[2] 何建新[2] 王 莎[2]

1. 重庆工业职业技术学院化学与制药工程学院 重庆 401120;
2. 重庆大学化学化工学院 重庆 400044

摘要: 通过极化曲线、电化学阻抗谱等电化学方法研究了Na_3PO_4对AM60镁合金在模拟汽车冷却液中的缓蚀性能,考察了缓蚀剂浓度、腐蚀介质温度和浸泡时间对缓蚀效率的影响,并探讨了缓蚀机理。结果表明:当Na_3PO_4的浓度为0.6 mmol/L时,AM60镁合金的缓蚀效率高达84.58%,长时间浸泡和高温时缓蚀效果不明显,更适合于在汽车模拟冷却液中对AM60镁合金进行短时间的缓蚀保护。

关键词: AM60镁合金 模拟汽车冷却液 Na_3PO_4 缓蚀作用
中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0489-05

Corrosion Inhibition of Sodium Phosphate for AM60 Magnesium Alloy in Simulated Vehicle Coolant

WEN Jiaxin[1,2], XU Wenting[2], HE Jianxin[2], WANG Sha[2]

1. School of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

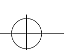
Abstract: The inhibition performance of sodium phosphate for AM60 magnesium alloy was investigated in an artificial vehicle coolant by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The influence of concentration of inhibitor, medium temperature and immersion time, as well as the corrosion inhibition mechanism of sodium phosphate were also studied. The results show that the corrosion-inhibition efficiency is 84.58% when 0.6 mmol/L sodium phosphate is added into the coolant. The sodium phosphate has no obvious inhibition effect when AM60 magnesium alloy immersed in the simulated vehicle coolant for long time or the temperature of the coolant is too high, therefore 0.6 mmol/L sodium phosphate can protect AM60 magnesium alloy better in the simulated coolant only for a short time temperately.

Key word: AM60 magnesium alloy, simulated coolant, Na_3PO_4, inhibition

1 前言

汽车轻量化是降低能源消耗的有效途径之一,作为工程应用中最轻的金属结构材料镁合金,具有高比强度、比刚度以及良好的铸造性、切削性、抗冲击减震性、导热性、无毒性和可回收性等诸多优点[1,2],无疑成为汽车工业的首选材料,已经越来越多的应用于汽车各个零部件[3]。但镁电极电位约为−2.26 V,易发生腐蚀,其在发动机冷却液中的腐蚀问题一直倍受关注[4,5]。

定稿日期: 2016-02-05
基金项目: 重庆市教委项目 (KJ2217) 资助
作者简介: 文家新,男,1983年生,博士生,讲师
通讯作者: 文家新,E-mail: 553229591@qq.com,研究方向为应用电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.401



研究表明，缓蚀剂是一种简单且较为有效的减缓镁合金在汽车冷却液中腐蚀速率的方式[6,7]。磷酸盐是一种无毒低污染的物质，它作为金属缓蚀剂，可在金属表面形成钝化膜，从而阻滞金属腐蚀的进一步发生，对Fe，Al，Zn等多种金属材料表现出良好的缓蚀作用[8-10]，但其对汽车冷却液中AM60镁合金的缓蚀性能研究还不多见。

本文通过电化学极化曲线、电化学阻抗谱等方法系统地研究了Na_3PO_4对AM60镁合金在汽车模拟冷却液体系中的腐蚀行为抑制作用，考察了不同浓度Na_3PO_4的缓蚀效果及介质温度、浸泡时间对缓蚀效率的影响，并探讨了缓蚀机理。

2 实验方法

实验材料为由重庆镁业有限公司提供的AM60镁合金，其主要成分 (质量分数，%) 为：Al 5.60~6.40，Zn 0.20%，Mn 0.26%~0.50%，Si 0.05%，杂质总量0.50%，Mg余量。试样工作面积1 cm^2，非工作面用环氧树脂封装，测试前试样工作面经200#、400#、600#和800#砂纸逐级打磨至表面平整光亮，经丙酮超声清洗除油 (3 min)，取出后用纯水冲洗、冷风吹干备用。模拟冷却液参照ASTM标准，由乙二醇和ASTM D1384-96腐蚀性水按1∶3的比例配制而成，ASTM D1384-96腐蚀性水由Na_2SO_4 (148 mg/L)、NaCl (165 mg/L)、$NaHCO_3$ (138 mg/L) 溶于蒸馏水配制而成[3]，上述所用试剂均为分析纯。

电化学测试使用CHI660C电化学工作站，采用三电极体系，研究电极为AM60镁合金电极，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为大片铂电极，实验之前镁合金电极于 (25±1) ℃的电解液中稳定1 h。先进行自腐蚀电位扫描，待体系稳定后，再分别测量极化曲线 (扫描范围：E_{corr}±300 mV，扫描速率：0.5 mV/s) 和电化学阻抗谱 (开路电位下、频率范围10^5~10^{-2} Hz、交流信号幅值±5 mV)，阻抗谱的解析使用Solartron公司的Zview软件。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图1所示为25 ℃下AM60合金在添加不同浓度的Na_3PO_4的模拟冷却液中的Tafel极化曲线。图中，添加缓蚀剂后AM60自腐蚀电位值均比未添加缓蚀剂时更正，腐蚀电流降低，且随着Na_3PO_4浓度的增加，AM60镁合金在模拟液中的阴极支反应和阳极支反应均得到了一定的抑制作用。利用CHI软件拟合不同浓度缓蚀剂下的Tafel曲线阴极支，拟合结果示于表1中，其中，b_c、b_a分别为阴极分支和阳极分支的斜率，E_{corr}为腐蚀电位，I_c为腐蚀电流密度。

从拟合结果可知，随着Na_3PO_4浓度的增加，腐蚀电流密度减小，当浓度为0.6 mmol/L时，腐蚀电流密度最小，此时按式 (1) 计算缓蚀效率为84.58%，达到最高。这是因为随着Na_3PO_4浓度的增加，其在AM60镁合金表面吸附反应生成的保护膜由薄变厚，有效阻止了金属表面与水分子的接触，缓蚀效果增强；但当浓度继续增加时，缓蚀效率反而有所降低，这可能是由于大量缓蚀剂和腐蚀产物离子会在镁合金表面发生吸附作用，而大量离子之间可能出

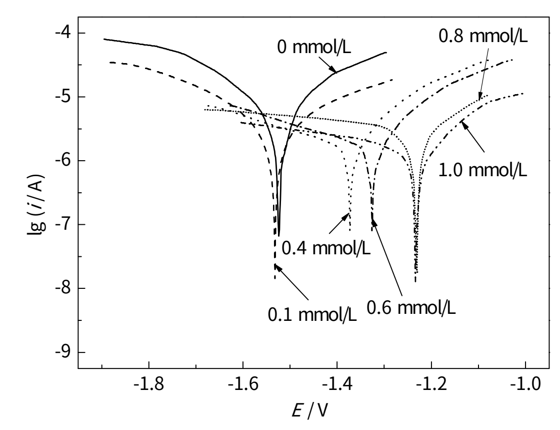


图1 AM60合金在含不同浓度Na_3PO_4溶液中的Tafel极化曲线

Fig.1 Tafel polarizations of AM60 in simulated coolant with different Na_3PO_4 concentrations

表1 极化曲线拟合结果

Table 1 Fitting results of polarization curves

Na_3PO_4 concentration / mmol·L^{-1}	E_{SCE} / V	b_c / V·dec^{-1}	b_a / V·dec^{-1}	lg I_c	I_c / A·cm^{-2}	η / %
0	−1.524	5.857	5.886	−5.375	4.216×10^{-6}	---
0.1	−1.532	5.381	4.732	−5.636	2.312×10^{-6}	45.16
0.4	−1.326	2.254	7.231	−5.813	1.538×10^{-6}	63.52
0.6	−1.234	2.679	6.822	−6.187	6.500×10^{-7}	84.58
0.8	−1.231	1.157	5.477	−5.803	1.573×10^{-6}	62.69
1.0	−1.183	1.926	7.348	−6.058	8.750×10^{-7}	79.25

现库仑排斥力作用，会使吸附变差和不均匀，使金属表面粗糙不平，比表面积增大，析氢反应加快[11]，从而导致缓蚀效率下降。

$$\eta = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \times 100\% \quad (1)$$

式中，I_{corr}和I'_{corr}分别为镁合金在不含缓蚀剂和添加了缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀电流密度。

图2为AM60镁合金在80 ℃下不含与含0.6 mmol/L Na_3PO_4的汽车模拟冷却液中的极化曲线。图中，添加0.6 mmol/L的Na_3PO_4后极化曲线右移，腐蚀电位更正，拟合后得到AM60镁合金添加0.6 mmol/L Na_3PO_4的溶液中的腐蚀电流密度为5.78×10^{-6} A·cm^{-2}，与空白模拟冷却液中腐蚀电流密度5.82×10^{-6} A·cm^{-2}接近，由此说明高温下Na_3PO_4对AM60镁合金在汽车模拟冷却液中的缓蚀作用不明显。

3.2 电化学阻抗谱

图3示出25 ℃下AM60镁合金在添加不同浓度Na_3PO_4的模拟冷却液中的电化学阻抗谱。图中，在未添加及添加低浓度缓蚀剂时阻抗谱由高、中、低频区的容抗弧组成，但随着Na_3PO_4浓度的增加，高频区容抗弧趋于消失，低频区的容抗弧也越来越不明显，而中频区的容抗弧半径逐渐变大，这说明腐蚀反应电荷传递阻力增大。

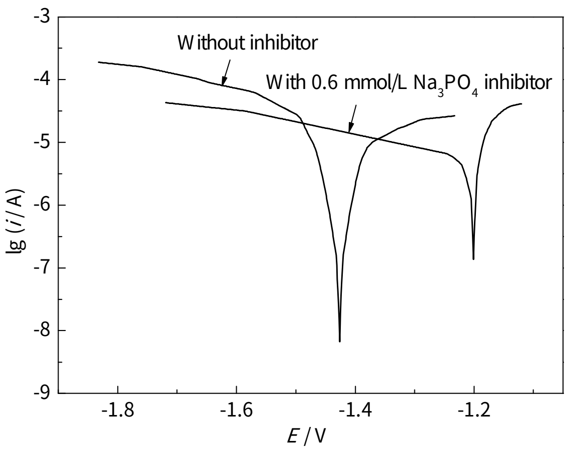


图2 AM60合金在80 ℃模拟冷却液中的Tafel极化曲线

Fig.2 Tafel plots of AM60 in simulated coolant at 80 ℃

根据上述阻抗谱的特征，设计图4所示的等效电路对高频区和中频区的容抗弧进行拟合，其中R_s为溶液电阻，R_f为膜电阻，R_t为电荷传递电阻，考虑“弥散效应”[12]，膜电容和双电层电容分别采用常相位角元件CPE_f和CPE_{dl}表示，拟合结果列于表2中。利用下式(2)可以计算缓蚀效率[13]：

$$\eta = \frac{R_p - R_p^o}{R_p} \times 100\% \quad (2)$$

式中，R_p^o和R_p分别代表未添加及添加缓蚀剂后体系的腐蚀反应电阻，其值为膜电阻和电荷传递电阻的总和。

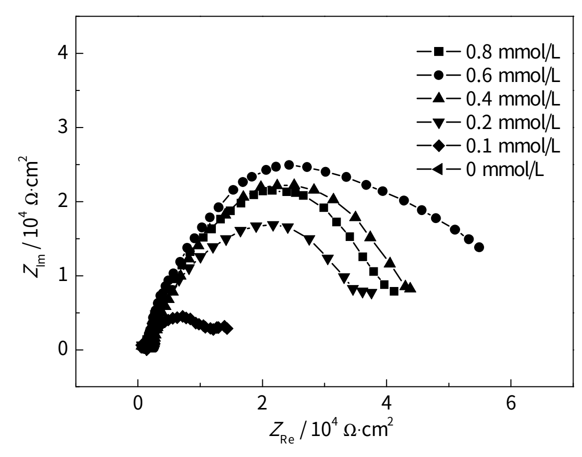


图3 AM60合金在含不同浓度Na_3PO_4的模拟液中的电化学阻抗谱

Fig.3 EIS of AM60 in simulated coolant with different Na_3PO_4 concentrations

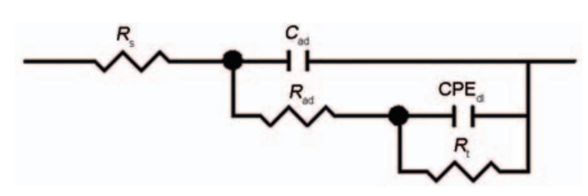


图4 AM60合金在添加缓蚀剂的模拟液中的等效电路

Fig.4 Equivalent circuit of AM60 magnesium alloy in simulated coolant with the addition of inhibitors

表2 AM60合金在含不同浓度Na_3PO_4的模拟液中电化学阻抗谱拟合所得各参数值

Table 2 Parameters obtained from fitting EIS of AM60 in simulated coolant with different Na_3PO_4 concentrations

Na_3PO_4 concentration / mmol·L^{-1}	R_f / Ω·cm^2	CPE_f−T / F·cm^{-2}	CPE_f−P	R_t / Ω·cm^2	CPE_{dl}−T / F·cm^{-2}	CPE_{dl}−P	η / %
0	899	6.774×10^{-7}	1.038	4411	1.448×10^{-6}	1.125	---
0.1	978	6.203×10^{-7}	1.071	5190	1.302×10^{-6}	1.203	13.91
0.2	1112	5.054×10^{-7}	1.223	13278	5.385×10^{-7}	1.394	63.10
0.4	1180	4.306×10^{-7}	1.021	16725	4.910×10^{-7}	1.139	70.34
0.6	1592	3.825×10^{-7}	1.080	17254	6.500×10^{-8}	1.483	71.82
0.8	1306	4.951×10^{-7}	1.128	16207	6.724×10^{-8}	1.492	69.68

从表2拟合所得参数值可知，随着Na_3PO_4浓度的增加，膜电阻R_f和电荷传递电阻逐渐增大，说明Na_3PO_4缓蚀剂对腐蚀的抑制程度增加，膜电容和双电层电容逐渐变小，意味随着Na_3PO_4分子在镁合金表面的吸附量增加，成膜反应不断进行，保护膜在不断增厚和致密[11]。当Na_3PO_4浓度为0.6 mmol/L时，缓蚀效率达到最大值71.82%，当Na_3PO_4浓度继续增大时，缓蚀效率反而开始下降，说明Na_3PO_4在汽车模拟冷却液中对AM60镁合金的缓蚀作用在一定范围内随着浓度的增加而增大，当浓度为0.6 mmol/L时缓蚀效率最大。这与极化曲线法研究结果一致，但电化学阻抗法对体系干扰较小，极化曲线法在较大极化电流作用下，腐蚀体系会受到一定的破坏，因此两者获得的缓蚀效率并不完全一致。

图5所示为25 ℃下AM60镁合金在含0.6 mmol/L Na_3PO_4的汽车模拟冷却液中腐蚀不同时间的电化学阻抗谱。图中，0 h的阻抗弧直径最小，1，2和4 h的阻抗弧直径相近，比0 h时有所增大，至7和10 h时阻抗谱又减小。由表3所示的拟合结果可知，腐蚀时间为4 h时R_t值最大，其所对应的缓蚀效率也最大。继续增加腐蚀时间，R_t值和缓蚀效率均下降。这可能是因为电极刚浸入到溶液中时，合金表面的自然氧化层溶解于溶液中，使得AM60电极完全裸露在溶液中，而溶液中的有效缓蚀离子还未来得及与金属反应生成保护膜，所以此时阻抗较小。随着电极浸泡时间的延长，腐蚀产物膜$Mg(OH)_2$及缓蚀产物膜$Mg_3(PO_4)_2$逐渐生成并覆盖于合金基底表面形成一层防护层，有效地阻挡溶液对电极的进一步侵蚀，所以阻抗变大。当浸泡时间超过7 h后，由于腐蚀产物膜不够稳定致密，使电极表面存在局部缺陷，腐蚀介质通过膜的缺陷穿过防护层，腐蚀进一步发生，故阻抗弧直径又变小。由此可知，单一组分的磷酸钠缓蚀剂更适合在模拟冷却液中对AM60镁合金进行短时间保护，而长时间有效的保护可能还需要通过缓蚀剂复配技术来实现，这有待进一步深入研究。

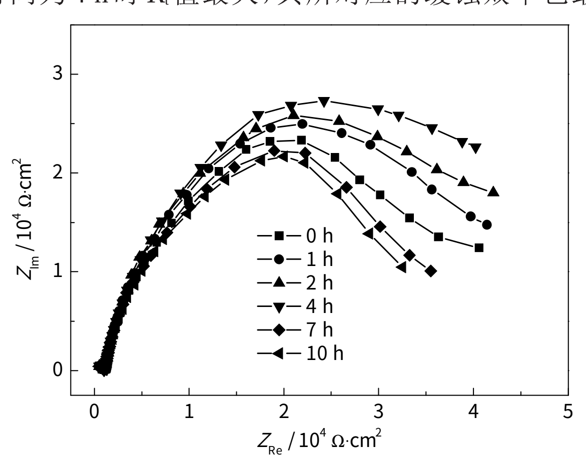


图5 AM60合金在含0.6 mmol/L Na_3PO_4模拟液中的电化学阻抗谱

Fig.5 EIS of AM60 in simulated coolant with 0.6 mmol/L Na_3PO_4

3.3 模拟冷却液pH值的变化

图6所示为25 ℃下AM60镁合金在含有0.6 mmol/L Na_3PO_4的模拟冷却液中浸泡不同时间导致冷却液的pH值变化曲线。图中曲线为一条呈45°下降的近似直线，随着浸泡时间的增加，溶液的pH值逐步下降。这是由于磷酸盐在水溶液中会发生水解，故浸泡初期溶液呈较强的碱性，而在碱性介质中，镁合金表面会迅速生成一层$Mg(OH)_2$保护膜，致使溶液中的OH^-被消耗而导致溶液pH值下降。此外，由于溶液中存在具有腐蚀性的Cl^-，会导致$Mg(OH)_2$膜层被破坏从而使合金表面进一步腐蚀，腐蚀的结果一方面是阴极析氢释放出OH^-，使溶液中被消耗的OH^-得到补充，另一方面Mg^{2+}与溶液中的磷酸盐生成不溶性的$Mg_3(PO_4)_2$并沉积在金属表面，阻滞了金属的进一步腐蚀。

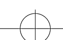
3.4 腐蚀动力学计算

根据式(3)所示Arrnenius公式计算，可以得到AM60镁合金在含0.6 mmol/L Na_3PO_4缓蚀剂的模拟

表3 AM60合金在含0.6 mmol/L Na_3PO_4模拟液中电化学阻抗谱拟合所得各参数值

Table 3 Parameters obtained from fitting EIS of AM60 in simulated coolant with 0.6mmol/L Na_3PO_4

Time / h	R_f / Ω•cm^2	CPE$_f$–T / F•cm^{-2}	CPE$_f$–P	R_t / Ω•cm^2	CPE$_{dl}$–T / F•cm^{-2}	CPE$_{dl}$–P	η / %
blank	899	6.774×10^{-7}	1.038	4411	1.448×10^{-6}	1.125	–––
0	1592	3.825×10^{-7}	1.080	17254	6.500×10^{-8}	1.483	71.82
1	1645	3.415×10^{-7}	1.027	18550	5.520×10^{-8}	1.079	73.71
2	1656	2.5357×10^{-7}	1.022	18915	4.675×10^{-8}	1.075	74.19
4	1659	1.6294×10^{-7}	1.019	19798	4.513×10^{-8}	1.070	75.25
7	1558	2.118×10^{-7}	1.035	17934	5.987×10^{-8}	1.085	72.76
10	1484	2.582×10^{-7}	1.02	16692	6.654×10^{-8}	1.074	71.26



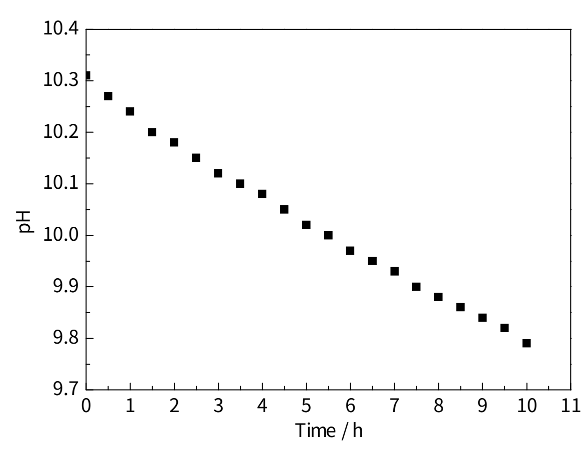


图6 AM60合金在含0.6 mmol/L Na_3PO_4的模拟液中的pH值变化曲线

Fig.6 pH variation of AM60 in simulated coolant with 0.6 mmol/L Na_3PO_4

冷却液中的实验活化能E_a=15.17 kJ/mol，与空白的模拟冷却液中实验活化能E_a=2.24 kJ/mol相比，添加0.6 mmol/L Na_3PO_4缓蚀剂后，实验活化能 (E_a) 较未添加时的活化能明显增大。活化能的增加表明，添加缓蚀剂后腐蚀反应需要克服较高的能量障碍，从而大大抑制了腐蚀反应的进行。

$$\ln\frac{I_2}{I_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (3)$$

式中，I_1和I_2分别对应于AM60镁合金在乙二醇/水基础液中温度为T_1和T_2时的反应速率 ($A\cdot cm^{-2}$)，T为反应温度 (K)，R为气体常数，其值为8.314 J/(K·mol)，E_a为实验活化能，(J/mol)。

3.5 缓蚀机理讨论

Li等[14]通过XPS研究证实了磷酸盐在金属表面能生成缓蚀保护膜，并探讨了缓蚀作用机理。Na_3PO_4在水溶液中水解呈较强的碱性，水解产物为磷酸二氢盐、磷酸一氢盐以及正盐。其中所有的磷酸二氢盐均是易溶于水的，磷酸一氢盐和正盐中除K^+、Na^+、NH_4^+以外的盐一般不溶于水[15]。

$$PO_4^{3-}+H_2O=HPO_4^{2-}+OH^- \qquad (4)$$

$$HPO_4^{2-}+H_2O=H_2PO_4^-+OH^- \qquad (5)$$

$$H_2PO_4^-+H_2O=H_3PO_4+OH^- \qquad (6)$$

当AM60镁合金电极与溶液接触后，由于溶液中腐蚀性离子的存在，合金表面的自然氧化层溶解于溶液中，使得AM60镁合金电极完全裸露，而溶液中的缓蚀成分还未来得及与金属反应生成保护膜，所以当电极刚浸泡到溶液中时会发生腐蚀。随着反应的进行，阳极反应生成的Mg^{2+}除了和溶液中的OH^-生成$Mg(OH)_2$以外，还与溶液中存在的HPO_4^{2-}和PO_4^{3-}离子发生反应生成不溶物磷酸一氢盐和磷酸盐，并沉积于电极表面，该膜层和腐蚀产物膜一起抑制了金属腐蚀的进一步发生。但是，磷酸盐缓蚀层受热或者长时间处于碱性溶液中稳定性差、易破裂，从而导致腐蚀进一步发生，这与上述分析结果相符。

4 结论

Na_3PO_4对AM60镁合金在25 ℃下的模拟冷却液中腐蚀抑制作用明显，当其浓度为0.6 mmol/L时缓蚀效率高达84.58%，但高温下缓蚀作用不明显。研究表明，Na_3PO_4的水解产物与Mg^{2+}在合金表面生成磷酸盐并沉积于电极表面，该膜层和腐蚀产物膜一起抑制了金属腐蚀的进一步发生，但由于磷酸盐膜层的稳定性较差，所以Na_3PO_4在汽车模拟冷却液中更适合于对AM60镁合金进行短时间的缓蚀保护。

参考文献

[1] 李凌杰, 王莎, 肖印. AM60镁合金在汽车发动机冷却液中的腐蚀电化学行为 [J]. 电化学, 2010, 16(4): 425

[2] 雷惊雷, 李凌杰, 于生海等. 乌洛托品对模拟汽车冷却液中镁合金的缓蚀作用 [J]. 化学研究与应用, 2008, 20(4): 462

[3] 刘倩, 单忠德. 镁合金在汽车工业中的应用现状与发展趋势 [J]. 铸造技术, 2007, 28(12): 1668

[4] Niu L, Cheng Y F. Synergistic effects o f fluid flow and sand particles on erosion-corrosion of aluminum in ethylene glycol-water solutions [J]. Wear, 2008, 265(3/4): 367

[5] Zhou W, Aung N N, Choudhary A, et al. Evolution of corrosion in cast Al alloy in antifreeze radiator coolant [J]. Mater. Corros., 2008, 59(12): 954

[6] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷等. 苯甲酸钠对AZ31镁合金的缓蚀作用 [J]. 材料保护, 2009, 42(11): 24

[7] Seifzadeh D, Bezaatpour A, Asadpour J R, et al. Corrosion inhibition effect of N,N′-bis (2-pyridylmethylidene)-1, 2-diiminoethane on AZ91D magnesium alloy in acidic media [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014, 24: 3441

[8] 张恒, 陈学群, 邓淑珍. 低合金钢在添加缓蚀剂的NaCl溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(7): 349

[9] 韩成利. 氢氧化钠介质中三聚磷酸钠对铝的缓蚀作用及吸附热 [J]. 高师理科学刊, 2009, 29(5): 69

[10] 郭良生, 黄霓裳, 余兴增等. 钼酸钠磷酸盐对碳钢的协同缓蚀作用机理 [J]. 材料保护, 2000, 33(2): 39

[11] 李兰, 谭建红. 六偏磷酸钠对AZ31镁合金电化学行为的影响 [J]. 化学研究与应用, 2015, 27(4): 541

[12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002, 185

[13] Mishra A K, Balasubramaniam R. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides [J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1027

[14] Li H, Gong Y L. The formation of polyphosphate inhibitory film on the metal surface and inhibiting mechanism [J]. J. Tianjin Uinv. Comm., 1996, 2(1): 1

[15] 北京师范大学无机化学教研室.无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003

